

Docket No. 246578US2/im



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Toshiki NANYA, et al.

GAU:

SERIAL NO: 10/733,247

EXAMINER:

FILED: December 12, 2003

FOR: TONER, DEVELOPER USING THE SAME, TONER CONTAINER USING THE SAME, PROCESS CARTRIDGE USING THE SAME, IMAGE-FORMING PROCESS USING THE SAME AND IMAGE-FORMING APPARATUS USING THE SAME

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed

- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2002-363067	December 13, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Marvin J. Spivak

Registration No. 24,913

Joseph A. Scafetta, Jr.
Registration No. 26, 803

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 2 月 1 3 日
Date of Application:

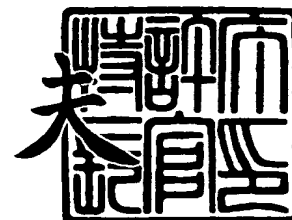
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 6 3 0 6 7
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 6 3 0 6 7]

出 願 人 株式会社リコー
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 1 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 0205399

【提出日】 平成14年12月13日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 5/00

【発明の名称】 負帯電性トナー及び現像剤並びに画像形成方法と画像形成装置

【請求項の数】 17

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 南谷 俊樹

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 富田 正実

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 江本 茂

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 八木 慎一郎

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 渡邊 真弘

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県新城市川治字藤波 1 3

 【氏名】 滝川 唯雄

【特許出願人】

【識別番号】 000006747
【氏名又は名称】 株式会社リコー
【代表者】 桜井 正光

【代理人】

【識別番号】 100074505
【弁理士】
【氏名又は名称】 池浦 敏明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009036
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9909722

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 負帯電性トナー及び現像剤並びに画像形成方法と画像形成装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機溶媒中に、活性水素基を有する化合物と反応可能な変性ポリエステル系樹脂（i）からなるトナーバインダー樹脂を含むトナー組成物を溶解又は分散させて溶解物又は分散物とし、該溶解物又は分散物を樹脂微粒子を含む水系媒体中に分散させると共に、活性水素基を有する化合物と反応させ、得られた分散液から溶媒を除去することにより得られたトナーであって、周波数1 Hz、温度180℃における該トナーの貯蔵弾性率（G'）が500 Pa以上であることを特徴とする負帯電性トナー。

【請求項2】 周波数1 Hz、温度180℃における貯蔵弾性率（G'）が700～7000 Paであることを特徴とする請求項1に記載の負帯電性トナー。

【請求項3】 該トナーバインダー樹脂が、変性ポリエステル系樹脂（i）と変性されていないポリエステル系樹脂（ii）とを含有し、変性ポリエステル系樹脂（i）と変性されていないポリエステル系樹脂（ii）との重量比が5/95～75/25であることを特徴とする請求項1又は2に記載の負帯電性トナー。

【請求項4】 該トナーバインダー樹脂の酸価が、0.5～40 mg KOH/gであることを特徴とする請求項1～2のいずれかに記載の負帯電性トナー。

【請求項5】 該トナーバインダー樹脂のガラス転移点（Tg）が40～70℃であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の負帯電性トナー。

【請求項6】 該樹脂微粒子が、ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂のいずれか、又はこれらの混合物からなるものであることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の負帯電性トナー。

【請求項7】 該樹脂微粒子の平均粒径が5～500 nmであることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の負帯電性トナー。

【請求項8】 トナー粒子の体積平均粒径が4～8 μmであることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の負帯電性トナー。

【請求項 9】 トナー粒子の体積平均粒径／個数平均粒径 (D_v/D_n) が 1.10～1.25であることを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載の負帯電性トナー。

【請求項 10】 トナー粒子の平均円形度が 0.90～0.96であることを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載の負帯電性トナー。

【請求項 11】 トナー粒子の形状が紡錘形状であることを特徴とする請求項 1～10 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 12】 トナー粒子の長軸 r_1 と短軸 r_2 との比 (r_2/r_1) が 0.5～0.8 で、トナー粒子の厚さ r_3 と短軸 r_2 との比 (r_3/r_2) が 0.7～1.0 で表される紡錘形状であることを特徴とする請求項 11 に記載の負帯電性トナー。

【請求項 13】 該分散液を少なくとも攪拌及び／又は加熱することにより、得られた分散液から溶媒を除去することを特徴とする請求項 1～12 のいずれかに記載の負帯電性トナー。

【請求項 14】 請求項 1～13 のいずれかに記載の負帯電性トナーを含有することを特徴とする現像剤。

【請求項 15】 トナーリサイクル機構を有する現像装置にて、請求項 14 に記載の現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 16】 請求項 14 に記載の現像剤を充填したことを特徴とする容器。

【請求項 17】 請求項 16 に記載の容器を装填したことを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真や静電記録などにおいて、感光体表面に形成された静電荷像を顕像化する負帯電性トナー、及び該トナーを含有する現像剤、並びに該現像剤を用いる画像形成方法、該現像剤を充填した容器、該容器を装填した画像形成装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来から、電子写真装置や静電記録装置等において、電氣的または磁氣的潜像は、トナーによって顕像化されている。例えば、電子写真法では、感光体上に静電荷像（潜像）を形成し、次いで、該潜像を、トナーを用いて現像し、トナー画像を形成している（静電荷像現像）。該トナー画像は、通常、紙等の転写材上に転写され、次いで、加熱等の方法で定着される。

【0003】

上記静電荷像現像に使用されるトナーは、一般に、結着樹脂中に、着色剤、帯電制御剤、その他の添加剤を含有させた着色粒子であり、その製造方法には、大別して粉碎法と懸濁重合法とがある。粉碎法では、熱可塑性樹脂中に、着色剤、帯電制御剤、オフセット防止剤などを溶融混合して均一に分散させ、得られた組成物を粉碎、分級することによりトナーを製造している。粉碎法によれば、ある程度優れた特性を有するトナーを製造することができるが、トナー用材料の選択に制限がある。例えば、溶融混合により得られる組成物は、経済的に使用可能な装置により粉碎し、分級できるものでなければならない。この要請から、溶融混合した組成物は、粉碎し、分級できる程度に脆くせざるを得ない。このため、実際に上記組成物を粉碎して粒子にする際に、高範囲の粒径分布が形成され易く、良好な解像度と階調性のある複写画像を得ようとする、例えば、粒径 $5\ \mu\text{m}$ 以下の微粉と $20\ \mu\text{m}$ 以上の粗粉を分級により除去しなければならず、収率が非常に低くなるという欠点がある。また、粉碎法では、着色剤や帯電制御剤などを熱可塑性樹脂中に均一に分散することが困難である。配合剤の不均一な分散は、トナーの流動性、現像性、耐久性、画像品質などに悪影響を及ぼす。

【0004】

近年、これらの粉碎法における問題点を克服するために、懸濁重合法によるトナーの製造方法が提案され、実施されている。静電潜像現像用のトナーを重合法によって製造する技術は公知であり、例えば懸濁重合法によってトナー粒子を得ることが行われている。しかしながら、懸濁重合法で得られるトナー粒子は球形であり、クリーニング性に劣るという欠点がある。画像面積率の低い現像・転写

では転写残トナーが少なく、クリーニング不良が問題となることはない。しかし、写真画像など画像面積率の高いものでは、画像形成後に未転写のトナーが感光体上に転写残トナーとして発生することがあり、蓄積すると画像の地汚れを発生してしまう。更に、未転写のトナーは、感光体を接触帯電させる帯電ローラ等を汚染し、本来の帯電能力を発揮できなくすることもある。これらの不都合は、給紙不良が起これるとより激しいものとなる。

【0 0 0 5】

この問題を解決するため、乳化重合法により得られる樹脂微粒子を会合させて不定形のトナー粒子を得る方法が開示されている（特許第 2 5 3 7 5 0 3 号公報）。

【0 0 0 6】

しかし、乳化重合法で得られるトナー粒子は、水洗浄工程を経ても、界面活性剤が表面だけでなく粒子内部にも多量に残存するので、トナーの帯電の環境安定性を損ない、かつ帯電量分布を広げ、得られた画像の地汚れを発生させる。また、残存する界面活性剤は、感光体や帯電ローラ、現像ローラ等を汚染し、本来の帯電能力を発揮できなくしてしまう。

【0 0 0 7】

一方、熱ローラなどの加熱部材を使用して行われる接触加熱方式による定着工程においては、加熱部材に対するトナー粒子の離型性（以下、「耐オフセット性」という。）が要求される。この耐オフセット性は、トナー粒子表面に離型剤を存在させることにより向上させることができる。これに対し、特開 2 0 0 0 - 2 9 2 9 7 3 号公報、特開 2 0 0 0 - 2 9 2 9 7 8 号公報では樹脂微粒子をトナー粒子中に含有させるだけでなく、当該樹脂微粒子がトナー粒子の表面に偏在させることにより、耐オフセット性を向上する方法が開示されている。しかし、これらの方法には、定着下限温度が上昇し、低温定着性即ち省エネ定着性が十分でないという欠点がある。

【0 0 0 8】

また、乳化重合法によって得られる樹脂微粒子を会合させて不定形のトナー粒子を得る方法では、下記のような問題を生じる。

第一に、耐オフセット性を向上させるために、離型剤微粒子を会合させる場合において、当該離型剤微粒子がトナー粒子の内部に取り込まれてしまい、この結果、耐オフセット性の向上を十分に図ることができない。第二に、樹脂微粒子、離型剤微粒子、着色剤微粒子などがランダムに融着してトナー粒子が構成されるので、得られるトナー粒子間において組成（構成成分の含有割合）および構成樹脂の分子量等にバラツキが発生し、この結果、トナー粒子間で表面特性が異なり、長期にわたり安定した画像を形成することができない。第三に、低温定着が求められる低温定着システムにおいては、トナー表面に偏在する樹脂微粒子による定着阻害が発生し、定着温度幅を確保できない。

【0 0 0 9】

これらの問題を解決するため、特開 2 0 0 2 - 1 6 9 3 3 6 号公報（特許文献 1）には、有機溶媒中に、活性水素基を有する化合物と反応可能な変性ポリエステル系樹脂（i）からなるトナーバインダー樹脂を含むトナー組成物を溶解又は分散させ、該溶解又は分散物を樹脂微粒子を含む水系媒体中で分散させ、かつ活性水素基を有する化合物と反応させ、得られた分散液から溶媒を除去して不定形のトナー粒子を得る方法が開示されている。しかし、この方法には、該架橋もしくは伸長反応が不十分な場合、得られるトナー粒子の正帯電性が強く、トナーの負帯電の環境安定性を損ない、かつ帯電量分布を広げ、得られた画像の地汚れが不良となるという問題が新たに発生した。

【0 0 1 0】

【特許文献 1】

特開 2 0 0 2 - 1 6 9 3 3 6 号公報

【0 0 1 1】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は以上のような事情に基づいてなされたものである。

本発明の第 1 の目的は、トナーの負帯電性の帯電量分布がシャープで、鮮鋭性の良好な可視画像を長期にわたり形成することができるトナーを提供することにある。

本発明の第 2 の目的は、クリーニング性を維持しつつ、低温定着システムに対

応し、耐オフセット性が良好で、定着装置および画像を汚染することのないトナーを提供することにある。

本発明の第3の目的は、上記トナーを含有する現像剤、及び該現像剤を用いる画像形成方法、該現像剤を充填した容器、該容器を装填した画像形成装置を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は鋭意検討を重ねた結果、有機溶媒中に活性水素基を有する化合物と反応可能な変性ポリエステル系樹脂を含むトナー組成物を溶解又は分散させ、該溶解物又は分散物を樹脂微粒子を含む水系媒体中で、分散させると共に、活性水素基を有する化合物と反応させ、得られた分散液から溶媒を除去してトナー粒子を得る方法において、活性水素基を有する化合物と反応可能な変性ポリエステル系樹脂を、活性水素基を有する化合物で架橋又は伸長させ、トナー粒子中の活性水素基を有する化合物を減少させる必要があることを見出し、本発明に到達した。

【0013】

即ち、本発明によれば、下記の負帯電性トナー、現像剤、それを充填した容器、画像形成方法、画像形成装置が提供される。

〔1〕有機溶媒中に、活性水素基を有する化合物と反応可能な変性ポリエステル系樹脂（i）からなるトナーバインダー樹脂を含むトナー組成物を溶解又は分散させて溶解物又は分散物とし、該溶解物又は分散物を、樹脂微粒子を含む水系媒体中に分散させると共に、活性水素基を有する化合物と反応させ、得られた分散液から溶媒を除去することにより得られたトナーであって、周波数1Hz、温度180℃における該トナーの貯蔵弾性率（ G' ）が500Pa以上であることを特徴とする負帯電性トナー。

〔2〕周波数1Hz、温度180℃における貯蔵弾性率（ G' ）が700～7000Paであることを特徴とする前記〔1〕に記載の負帯電性トナー。

〔3〕該トナーバインダー樹脂が、変性ポリエステル系樹脂（i）と変性されていないポリエステル系樹脂（ii）とを含有し、変性ポリエステル系樹脂（i）

と変性されていないポリエステル系樹脂 (i i) との重量比が $5/95 \sim 75/25$ であることを特徴とする前記〔1〕又は〔2〕に記載の負帯電性トナー。

〔4〕該トナーバインダー樹脂の酸価が、 $0.5 \sim 40 \text{ mg KOH/g}$ であることを特徴とする〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の負帯電性トナー。

〔5〕該トナーバインダー樹脂のガラス転移点 (T_g) が $40 \sim 70^\circ\text{C}$ であることを特徴とする前記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の負帯電性トナー。

〔6〕該樹脂微粒子が、ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂のいずれか、又はこれらの混合物からなるものであることを特徴とする前記〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の負帯電性トナー。

〔7〕該樹脂微粒子の平均粒径が $5 \sim 500 \text{ nm}$ であることを特徴とする前記〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の負帯電性トナー。

〔8〕トナー粒子の体積平均粒径が $4 \sim 8 \mu\text{m}$ であることを特徴とする前記〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の負帯電性トナー。

〔9〕トナー粒子の体積平均粒径／個数平均粒径 (D_v/D_n) が $1.10 \sim 1.25$ であることを特徴とする前記〔1〕～〔8〕のいずれかに記載の負帯電性トナー。

〔10〕トナー粒子の平均円形度が $0.90 \sim 0.96$ であることを特徴とする前記〔1〕～〔9〕のいずれかに記載の負帯電性トナー。

〔11〕トナー粒子の形状が紡錘形状であることを特徴とする前記〔1〕～〔10〕のいずれかに記載のトナー。

〔12〕トナー粒子の長軸 r_1 と短軸 r_2 との比 (r_2/r_1) が $0.5 \sim 0.8$ で、トナー粒子の厚さ r_3 と短軸 r_2 との比 (r_3/r_2) が $0.7 \sim 1.0$ で表される紡錘形状であることを特徴とする前記〔11〕に記載の負帯電性トナー。

〔13〕該分散液を少なくとも攪拌及び／又は加熱することにより、得られた分散液から溶媒を除去することを特徴とする前記〔1〕～〔12〕のいずれかに記載の負帯電性トナー。

〔14〕前記〔1〕～〔13〕のいずれかに記載の負帯電性トナーを含有することを特徴とする現像剤。

〔15〕トナーリサイクル機構を有する現像装置にて、前記〔14〕に記載の現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法。

〔16〕前記〔14〕に記載の現像剤を充填したことを特徴とする容器。

〔15〕前記〔14〕に記載の容器を装填したことを特徴とする画像形成装置。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳述する。

本発明の負帯電性トナーは、有機溶媒中に、活性水素基を有する化合物と反応可能な変性ポリエステル系樹脂（i）からなるトナーバインダー樹脂を含むトナー組成物を溶解又は分散させて溶解物又は分散物とし、該溶解物又は分散物を樹脂微粒子を含む水系媒体中に分散させると共に、活性水素基を有する化合物と反応させ、得られた分散液から溶媒を除去することにより得られたトナーである。

【0015】

本発明においては、有機溶媒中に、活性水素基を有する化合物と反応可能な変性ポリエステル系樹脂（i）からなるトナーバインダー樹脂を含むトナー組成物を溶解又は分散させて溶解物又は分散物とする。そのために使用可能な有機溶媒としては、芳香族溶媒（トルエン、キシレン等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等）、エステル類（酢酸エチル等）、アミド類（ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等）、及びエーテル類（テトラヒドロフラン等）などの、例えば後記するポリイソシアネート（3）等に対して不活性なものが挙げられる。

【0016】

上記活性水素基を有する化合物と反応可能な変性ポリエステル系樹脂（i）としては、例えばイソシアネート基を有するポリエステルプレポリマーを用いることが出来る。イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー（A）としては、ポリオール（1）とポリカルボン酸（2）の重縮合物でかつ活性水素基を有するポリエステルをさらにポリイソシアネート（3）と反応させた物などが挙げられる。上記ポリエステルの有する活性水素基としては、水酸基（アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基）、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基

などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。

【0017】

上記ポリオール(1)としては、ジオール(1-1)および3価以上のポリオール(1-2)が挙げられ、ジオール(1-1)単独、またはジオール(1-1)と少量のポリオール(1-2)の混合物が好ましい。ジオール(1-1)としては、アルキレングリコール(エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオールなど)；アルキレンエーテルグリコール(ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど)；脂環式ジオール(1,4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど)；ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど)；上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど)付加物；上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど)付加物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2～12のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、およびこれと炭素数2～12のアルキレングリコールとを併用したものである。

【0018】

3価以上のポリカルボン酸(2-2)としては、炭素数9～20の芳香族ポリカルボン酸(トリメリット酸、ピロメリット酸など)などが挙げられる。なお、ポリカルボン酸(2)としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル(メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど)を用いてポリオール(1)と反応させてもよい。

【0019】

ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)の比率は、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]の当量比[OH]/[COOH]として、通常2/1～1

／1、好ましくは1.5／1～1／1、さらに好ましくは1.3／1～1.02／1である。

【0020】

ポリイソシアネート(3)としては、脂肪族ポリイソシアネート(テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエートなど)；脂環式ポリイソシアネート(イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど)；芳香族ジイソシアネート(トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど)；芳香脂肪族ジイソシアネート(α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど)；イソシアヌレート類；前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの；およびこれら2種以上の併用が挙げられる。

【0021】

ポリイソシアネート(3)の比率は、イソシアネート基[NCO]と、水酸基を有するポリエステルの水酸基[OH]の当量比[NCO]／[OH]として、通常5／1～1／1、好ましくは4／1～1.2／1、さらに好ましくは2.5／1～1.5／1である。[NCO]／[OH]が5を超えると低温定着性が悪化する。[NCO]のモル比が1未満では、変性ポリエステル中のウレア含量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0022】

末端にイソシアネート基を有するプレポリマー(A)中のポリイソシアネート(3)構成成分の含有量は、通常0.5～40wt%、好ましくは1～30wt%、さらに好ましくは2～20wt%である。0.5wt%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。また、40wt%を超えると低温定着性が悪化する。

【0023】

イソシアネート基を有するプレポリマー(A)中の1分子あたりに含有するイソシアネート基は、通常1個以上、好ましくは平均1.5～3個、さらに好ましくは平均1.8～2.5個である。1分子あたり1個未満では、架橋反応及び／

又は伸長反応後の変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0024】

3価以上のポリオール(1-2)としては、3～8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール(グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど)；3価以上のフェノール類(トリスフェノールPA、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど)；上記3価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。ポリカルボン酸(2)としては、ジカルボン酸(2-1)および3価以上のポリカルボン酸(2-2)が挙げられ、(2-1)単独、および(2-1)と少量の(2-2)の混合物が好ましい。ジカルボン酸(2-1)としては、アルキレンジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、セバシン酸など)；アルケニレンジカルボン酸(マレイン酸、フマル酸など)；芳香族ジカルボン酸(フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など)などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数4～20のアルケニレンジカルボン酸および炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸である。

【0025】

本発明においては、前記変性されたポリエステル系樹脂(i)単独使用だけでなく、この樹脂(i)と共に、変性されていないポリエステル系樹脂(ii)をトナーバインダー樹脂成分として含有させることもできる。該樹脂(ii)を併用することで、低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が向上する。

【0026】

ポリエステル樹脂(ii)としては、前記(i)のポリエステル成分と同様なポリオール(1)とポリカルボン酸(2)との重縮合物などが挙げられ、好ましいものも樹脂(i)と同様である。また、樹脂(ii)は無変性のポリエステルだけでなく、ウレア結合以外の化学結合で変性されているものでもよく、例えばウレタン結合で変性されていてもよい。(i)と(ii)は少なくとも一部が相溶していることが低温定着性、耐ホットオフセット性の面で好ましい。従って、

(i) のポリエステル成分と (ii) のポリエステル成分は類似の組成が好ましい。(ii) を含有させる場合の (i) と (ii) の重量比は、通常 5/95 ~ 75/25、好ましくは 10/90 ~ 25/75、さらに好ましくは 12/88 ~ 25/75、特に好ましくは 12/88 ~ 22/78 である。(i) の重量比が 5% 未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。一方、(i) の重量比が 75/25 を超える場合は、定着下限温度が上昇し、低温定着システムでは定着できない。

【0027】

樹脂 (ii) のピーク分子量は、通常 1000 ~ 30000、好ましくは 1500 ~ 10000、さらに好ましくは 2000 ~ 8000 である。1000 未満では耐熱保存性が悪化し、10000 を超えると低温定着性が悪化する。樹脂 (ii) の水酸基価は 5 以上であることが好ましく、さらに好ましくは 10 ~ 120、特に好ましくは 20 ~ 80 である。5 未満では耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。

【0028】

樹脂 (ii) の酸価は通常 0.5 ~ 40、好ましくは 5 ~ 35 である。酸価を持たせることで負帯電性となりやすい傾向がある。また、酸価及び水酸基価がそれぞれこの範囲を越えるものは高温高湿度下、低温低湿度下の環境下において、環境の影響を受けやすく、画像の劣化を招きやすい。

尚、樹脂 (i) の酸価はゼロに近いので、トナーバインダー樹脂の酸価は樹脂 (ii) の酸価によって定まる。従って、樹脂 (ii) の酸価が 0.5 ~ 40 の場合、トナーバインダー樹脂の酸価も 0.5 ~ 40 となる。

【0029】

本発明において、トナーバインダー樹脂のガラス転移点 (T_g) は通常 40 ~ 70℃、好ましくは 45 ~ 65℃ である。40℃ 未満ではトナーの耐熱保存性が悪化し、70℃ を超えると低温定着性が不十分となる。本発明のトナーにおいては、ウレア変性ポリエステル樹脂と共存させると、公知のポリエステル系トナーと比較して、ガラス転移点が低くても耐熱保存性が良好な傾向を示す。

【0030】

本発明において用いられる、活性水素基を有する化合物と反応可能な変性ポリエステル系樹脂 (i) は以下の方法などで製造することができる。

ポリオール (1) とポリカルボン酸 (2) を、テトラブトキシタネート、ジブチルチンオキサイドなど公知のエステル化触媒の存在下、150～280℃に加熱し、必要により減圧としながら生成する水を溜去して、水酸基を有するポリエステルを得る。次いで40～140℃にて、これにポリイソシアネート (3) を反応させ、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) を得る。さらに架橋剤、伸長剤として、例えばアミン類を用いる場合、該ポリエステルプレポリマー (A) にアミン類 (B) を0～140℃にて反応させ、ウレア結合で変性されたポリエステルを得る。(3) を反応させる際および (A) と (B) を反応させる際には、必要により溶剤を用いることもできる。使用可能な溶剤としては、芳香族溶剤 (トルエン、キシレンなど) : ケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど) : エステル類 (酢酸エチルなど) : アミド類 (ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど) およびエーテル類 (テトラヒドロフランなど) などのイソシアネート (3) に対して不活性なものが挙げられる。

【0031】

また変性されていないポリエステル系樹脂 (ii) を併用する場合は、水酸基を有するポリエステルと同様な方法で製造し、これを前記 (i) の反応完了後の溶液に溶解し、混合する。

【0032】

本発明においては、次に前記溶解物又は分散物を、樹脂微粒子を含む水系媒体中に分散させると共に、活性水素基を有する化合物と反応させる。

本発明においてトナーの製造に用いる水系媒体としては、水単独でもよいが、水と混和可能な溶剤を併用することもできる。混和可能な溶剤としては、アルコール (メタノール、イソプロパノール、エチレングリコールなど)、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類 (メチルセルソルブなど)、低級ケトン類 (アセトン、メチルエチルケトンなど) などが挙げられる。

【0033】

上記水系媒体に含有させる樹脂微粒子は、水性分散体を形成しうる樹脂であればいかなる樹脂も使用でき、熱可塑性樹脂でも熱硬化性樹脂でもよく、例えばビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ケイ素系樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、アニリン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。樹脂微粒子としては、上記の樹脂を2種以上併用しても差し支えない。このうち好ましいのは、微細球状樹脂粒子の水性分散体を得られやすい点から、ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂及びそれらの併用が好ましい。

【0034】

ビニル系樹脂としては、ビニル系モノマーを単独重合また共重合したポリマーで、例えば、スチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、（メタ）アクリル酸ーアクリル酸エステル共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンー（メタ）アクリル酸共重合体等が挙げられる。

【0035】

本発明において用いられる樹脂微粒子の平均粒径は5～500nmが好ましく、特に30～120nmが好ましい。5nm未満であると乳化せず、餅状になり、500nmであると、乳化時の粒径分布が広くトナーの粒径分布がシャープにならない。

【0036】

本発明においては、前記溶解物又は分散物を、樹脂微粒子を含む水系媒体中に分散させると共に、活性水素基を有する化合物と反応させる。具体的には例えば、水系媒体中で、前記イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー（A）等からなる分散体を、アミン類（B）等と反応させて形成することにより得られる。水系媒体中でポリエステルプレポリマー（A）等からなる分散体を安定して形成させる方法としては、水系媒体中にポリエステルプレポリマー（A）等からなるトナー原料の組成物を加えて、せん断力により分散させる方法などが挙げられる。ポリエステルプレポリマー（A）等と他のトナー組成物（以下トナー原

料とも呼ぶ)である着色剤、着色剤マスターバッチ、離型剤、帯電制御剤、変性されていないポリエステル系樹脂 (i i) などは、水系媒体中で分散体を形成させる際に混合してもよいが、あらかじめトナー原料を混合した後、水系媒体中にその混合物を加えて分散させたほうがより好ましい。また、本発明においては、着色剤、離型剤、帯電制御剤などの他のトナー原料は、必ずしも、水系媒体中で粒子を形成させる時に混合しておく必要はなく、粒子を形成せしめた後、添加してもよい。たとえば、着色剤を含まない粒子を形成させた後、公知の染着の方法で着色剤を添加することもできる。

【0037】

架橋反応伸長反応及び／又は伸長反応の時間は、ポリエステルプレポリマー (A) の有するイソシアネート基構造とアミン類 (B) 等の組み合わせによる反応性により選択されるが、通常10分～40時間、好ましくは30分～12時間である。反応温度は、通常0～150℃、好ましくは15～45℃である。また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的にはジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレートなどが挙げられる。特に乳化後、該乳化分散体を20～35℃で30分～6時間攪拌しつつ熟成させることが好ましい。

【0038】

本発明において、水系媒体に樹脂微粒子を含有させているのは、樹脂微粒子によりトナー粒子径およびその分布を制御するためである。しかし、架反応橋又は伸長反応が不十分であると、トナー粒子の最表面に樹脂微粒子が被覆し、そのため、後に洗浄しても、そのまま、トナー表面近傍に未反応の活性水素基を有する化合物がそのまま残存しやすく、この残存した活性水素基を有する化合物は、帯電の制御を不安定にする。特に、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) に、活性水素基を有する化合物として、アミン類を用いるとき、それらが残存すると、正帯電性を発揮し、不安定な負帯電性になってしまう。この問題を防ぐには、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマーを十分架橋反応及び／又は伸長反応させることが重要である。

【0039】

本発明において、活性水素基を有する化合物としては、アミン類等を用いるこ

とができる。アミン類 (B) としては、ジアミン (B 1)、3 価以上のポリアミン (B 2)、アミノアルコール (B 3)、アミノメルカプタン (B 4)、アミノ酸 (B 5)、および (B 1) ~ (B 5) のアミノ基をブロックしたもの (B 6) などが挙げられる。ジアミン (B 1) としては、芳香族ジアミン (フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4, 4' ジアミノジフェニルメタンなど) ; 脂環式ジアミン (4, 4' -ジアミノ-3, 3' ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど) ; および脂肪族ジアミン (エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど) などが挙げられる。

【0040】

3 価以上のポリアミン (B 2) としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどが挙げられる。アミノアルコール (B 3) としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。アミノメルカプタン (B 4) としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。アミノ酸 (B 5) としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。

【0041】

(B 1) ~ (B 5) のアミノ基をブロックしたもの (B 6) としては、前記 B 1 ~ B 5 のアミン類とケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど) から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。これらアミン類 (B) のうち好ましいものは、(B 1) および (B 1) と少量の (B 2) の混合物である。

【0042】

さらに、必要により架橋反応及び/又伸長反応は停止剤を用いて反応終了後の変性ポリエステル分子量を調整することができる。停止剤としては、モノアミン (ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど)、およびそれらをブロックしたもの (ケチミン化合物) などが挙げられる。

【0043】

上記アミン類 (B) の比率は、イソシアネート基を有するプレポリマー (A)

中のイソシアネート基 $[\text{NCO}]$ と、アミン類 (B) 中のアミノ基 $[\text{NH}_x]$ の当量比 $[\text{NCO}] / [\text{NH}_x]$ として、通常 $1/2 \sim 2/1$ 、好ましくは $1.5/1 \sim 1/1.5$ 、さらに好ましくは $1.2/1 \sim 1/1.2$ である。 $[\text{NCO}] / [\text{NH}_x]$ が 2 を超えたり $1/2$ 未満では、得られるウレア変性ポリエステル (i) の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0044】

ポリエステルプレポリマー (A) 等の変性ポリエステル系樹脂 (i) を含むトナー組成物 100 重量部に対する水系媒体の使用量は、通常 50～2000 重量部、好ましくは 100～1000 重量部である。50 重量部未満ではトナー組成物の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。20000 重量部を超えると経済的でない。また、必要に応じて分散剤を用いることもできる。分散剤を用いたほうが、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。

【0045】

ポリエステルプレポリマー (A) 等の変性ポリエステル系樹脂 (i) 100 重量部に対する水系溶媒の使用量は、通常 0～300 重量部、好ましくは 0～100 重量部、さらに好ましくは 25～70 重量部である。水系溶媒を使用した場合は、伸長および／または架橋反応後、常圧または減圧下にて加温して水系溶媒を除去する。

【0046】

本発明においては、前記溶解物又は分散物を、樹脂微粒子を含む水系媒体中に分散させる。その分散方法としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波などの公知の設備が適用できる。分散体の粒径を $2 \sim 20 \mu\text{m}$ にするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常 1000～30000 rpm、好ましくは 5000～20000 rpm である。分散時間は特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常 0.1～5 分である。分散時の温度としては、通常 $0 \sim 150^\circ\text{C}$ (加圧下)、好ましくは $40 \sim 98^\circ\text{C}$ である。高温のほうが、変性ポリエステル系樹脂 (i) 等からなる分散体の粘度が低く、分散

が容易な点で好ましい。

【0047】

本発明において、前記溶解物又は分散物（トナー組成物が分散された油性相）を、樹脂微粒子を含む水系媒体中に乳化、分散するための分散剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルなどの陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ（アミノエチル）グリシン、ジ（オクチルアミノエチル）グリシンやN-アルキル-N, N-ジメチルアンモニウムベタインなどの両性界面活性剤が挙げられる。

【0048】

またフルオロアルキル基を有する界面活性剤を用いることにより、非常に少量で乳化、分散効果をあげることができる。好ましく用いられるフルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤としては、炭素数2～10のフルオロアルキルカルボン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジナトリウム、3-〔オメガフルオロアルキル（C6～C11）オキシ〕-1-アルキル（C3～C4）スルホン酸ナトリウム、3-〔オメガフルオロアルカノイル（C6～C8）-N-エチルアミノ〕-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル（C11～C20）カルボン酸及びその金属塩、パーフルオロアルキル（C7～C13）カルボン酸及びその金属塩、パーフルオロアルキル（C4～C12）スルホン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N-プロピル-N-（2ヒドロキシエチル）パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル（C6～C10）スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル（C6～C10）-N-エチルスルホン酸グリシン塩、モノパーフルオロアルキル（C6～C16

) エチルリン酸エステルなどが挙げられる。商品名としては、サーフロン S-111、S-112、S-113 (旭硝子社製)、フロラード FC-93、FC-95、FC-98、FC-129 (住友 3M 社製)、ユニダイン DS-101、DS-102、(ダイキン工業社製)、メガファック F-110、F-120、F-113、F-191、F-812、F-833 (大日本インキ社製)、エクトップ EF-102、103、104、105、112、123A、123B、306A、501、201、204、(トーケムプロダクツ社製)、フタージェント F-100、F150 (ネオス社製) などが挙げられる。

【0049】

また、分散剤としてカチオン界面活性剤を用いることも好ましい。該カチオン界面活性剤としては、フルオロアルキル基を有する脂肪族一級、二級もしくは三級アミン酸、パーフルオロアルキル (C6~C10) スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩などの脂肪族 4 級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、商品名としてはサーフロン S-121 (旭硝子社製)、フロラード FC-135 (住友 3M 社製)、ユニダイン DS-202 (ダイキン工業社製)、メガファック F-150、F-824 (大日本インキ社製)、エクトップ EF-132 (トーケムプロダクツ社製)、フタージェント F-300 (ネオス社製) などが挙げられる。

【0050】

また水に難溶の無機化合物分散剤としてリン酸三カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイトなども用いることが出来る。

【0051】

また高分子系保護コロイドにより分散液滴を安定化させても良い。例えばアクリル酸、メタクリル酸、 α -シアノアクリル酸、 α -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸または無水マレイン酸などの酸類、あるいは水酸基を含有する (メタ) アクリル系単量体、例えばアクリル酸 β -ヒドロキシエチル、メタクリル酸 β -ヒドロキシエチル、アクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 γ -ヒドロキ

シプロピル、メタクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなど、ビニルアルコールまたはビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルなど、またはビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなど、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド類、ビニルビリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミンなどの窒素原子、またはその複素環を有するものなどのホモポリマーまたは共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエステルなどのポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類などを使用できる。

【0052】

さらに、得られるトナー組成物の粘度を低くするために、ウレア変性ポリエステルやポリエステルプレポリマー（A）が可溶の溶剤を使用することもできる。溶剤を用いたほうが、粒度分布がシャープになる点で好ましい。該溶剤は沸点が100℃未満の揮発性であることが除去に容易である点から好ましい。該溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどを単独あるいは2種

以上組み合わせて用いることができる。特に、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒および塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が好ましい。

【0053】

本発明のトナーは、前記得られた分散液から溶媒を除去することにより得られる。該溶媒を除去するためには、系全体を徐々に昇温し、液滴中の溶媒を完全に蒸発除去する方法を採用することができる。あるいはまた、分散液を乾燥雰囲気中に噴霧して、液滴中の非水溶性有機溶媒を完全に除去してトナー微粒子を形成し、合せて水系分散剤を蒸発除去することも可能である。分散液が噴霧される乾燥雰囲気としては、空気、窒素、炭酸ガス、燃焼ガス等を加熱した気体、特に使用される最高沸点溶媒の沸点以上の温度に加熱された各種気流が一般に用いられる。スプレイドライアー、ベルトドライアー、ロータリーキルンなどの短時間の処理で十分目的とする品質が得られる。

【0054】

本発明においては、分散液中のトナー組成物の粒度分布が広く、その粒度分布を保って洗浄、乾燥処理が行われた場合、所望の粒度分布に分級して粒度分布を整えることができる。

分級操作は液中でサイクロン、デカンター、遠心分離等により、微粒子部分を取り除くことができる。もちろん乾燥後に粉体として取得した後に分級操作を行っても良いが、液体中で行うことが効率の面で好ましい。得られた不要の微粒子、または粗粒子は再び混練工程に戻して粒子の形成に用いることができる。その際微粒子、または粗粒子はウェットの状態でも構わない。

【0055】

前記分散剤等は、得られた分散液からできるだけ取り除くことが好ましいが、先に述べた分級操作と同時に行うのが好ましい。

得られた乾燥後のトナーの粉体と離型剤微粒子、帯電制御性微粒子、流動化剤微粒子、着色剤微粒子などの異種粒子とともに混合したり、混合粉体に機械的衝撃力を与えることによって表面で固定化、融合化させ、得られる複合体粒子の表面からの異種粒子の脱離を防止することができる。

【0056】

具体的手段としては、高速で回転する羽根によって混合物に衝撃力を加える方法、高速気流中に混合物を投入し、加速させ、粒子同士または複合化した粒子を適当な衝突板に衝突させる方法などがある。装置としては、オングミル（ホソカワミクロン社製）、I式ミル（日本ニューマチック社製）を改造して、粉碎エアー圧力を下げた装置、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所社製）、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）、自動乳鉢などがあげられる。

【0057】

本発明においては、上記得られた分散液から溶媒を除去する際に、該分散液を少なくとも攪拌及び／又は加熱することにより、架橋反応及び／又は伸長反応を熟成しつつ、得られた分散液から溶媒を除去することが好ましい。

【0058】

このように攪拌及び／又は加熱し、活性水素基を有する化合物と反応可能な変性ポリエステル系樹脂を、活性水素基を有する化合物で架橋又は伸長させることにより、トナー粒子中の活性水素基を有する化合物を減少させて、後述する貯蔵弾性率（ G' ）が特定範囲内のトナーを容易に得ることができる。本発明においては、トナー粒子径およびその分布を制御するために樹脂微粒子を水系媒体に含有させている。しかし、上記熟成が不十分な場合は、架橋反応及び／又は伸長反応が不十分になり、トナー粒子の最表面に樹脂微粒子が被覆し、そのため、後に洗浄工程を施しても、トナー表面近傍に未反応の活性水素基を有する化合物がそのまま残存し、この残存した活性水素基を有する化合物が、帯電の制御を不安定にする虞がある。

【0059】

本発明のトナーは、周波数1Hz、温度180℃におけるトナーの貯蔵弾性率（ G' ）が500Pa以上であり、700～7000Paであることが好ましい。該貯蔵弾性率（ G' ）が500Pa未満の場合は、未反応の架橋剤又は伸長剤が残留し、トナーの負帯電性を損ねる虞があり、ホットオフセットも発生する虞がある。一方、7000Paを超えると、低温定着システムを採用した装置で、本発明のトナーを用いると、定着下限温度が上昇し、待機時からの立ち上がり時

間が長くなる虞がある。

【0060】

架橋又は伸長反応が不十分であると、該トナーの周波数 1 Hz、温度 180℃における G' （貯蔵弾性率）が 500 Pa 以下となり、未反応の架橋剤又は伸長剤が残留し、トナーの負帯電性を損ねる。また、700 Pa 以下ではまた、ホットオフセットも発生する。さらに、7000 Pa 以上では、低温定着システムを採用した当社の *Imagio Neo 450* では、定着下限温度が上昇し、待機時からの立ち上がり時間が長くなる。

【0061】

本発明において、周波数 1 Hz、温度 180℃における貯蔵弾性率（ G' ）でトナーを評価しているのは、本発明者等が、該貯蔵弾性率（ G' ）を測定することにより架橋反応及び／又は伸長反応の進み具合を把握できることを見出し、更に低温定着を満足し、耐オフセット性が良好なトナーを得るためには、該貯蔵弾性率（ G' ）を 500 Pa 以上にすることが重要であることを見出したことによる。即ち、通常合成中の樹脂の重合度または架橋度は、樹脂の粘度を重合時に測定して代用する。しかし、本発明のトナーの作製においては、樹脂成分以外のトナー材料が含まれるため、重合時に粘度を測定する方法は適切ではない。また、180℃程度的高温域で粘度の測定もトナー作製工程の中で実施できない。従って、乳化条件、乳化後の熟成条件でトナーの架橋又は伸長反応の程度は決定され、該トナーの粘弾性のある範囲で架橋又は伸長反応の程度が見られることを見出した。

【0062】

本発明におけるトナーの粘弾性は次のように測定される。ハーケ社製レオストレス RS 50 システムを使用し、直径 20 mm の平行プレートを用い、周波数 1 Hz、温度 180℃、応力自動に設定して、測定を行う。トナーは直径 20 mm 厚さ 2 mm のペレット状にしたものを使用する。

【0063】

本発明におけるトナーは特定の形状と形状分布を有することが好ましい。具体的には、平均円形度が 0.90～0.96 であることが好ましく、かかるトナー

は適正な濃度の再現性のある高精細な画像を形成するのに有効である。より好ましくは、平均円形度が0.940～0.955であることが好ましく、円形度が0.94未満の粒子が15%以下であることが好ましい。平均円形度が0.96を超える場合、ブレードクリーニングなどを採用しているシステムでは、感光体上および転写ベルトなどのクリーニング不良が発生し、画像上の汚れを引き起こす。例えば、画像面積率の低い現像・転写では転写残トナーが少なく、クリーニング不良が問題となることはないが、カラー写真画像など画像面積率の高いもの、さらには、給紙不良等で未転写の画像形成したトナーが感光体上に転写残トナーとして発生することがあり、蓄積すると画像の地汚れを発生してしまう。また、感光体を接触帯電させる帯電ローラ等を汚染してしまい、本来の帯電能力を発揮できなくなってしまう。また平均円形度が0.90未満で、球形からあまりに離れた不定形の形状のトナーでは、満足した転写性やチリのない高画質画像が得られない。

【0064】

上記円形度の計測方法としては粒子を含む懸濁液を平板上の撮像部検知帯に通過させ、CCDカメラで光学的に粒子画像を検知し、解析する光学的検知帯の手法が適当である。この手法で得られる値は、投影面積の等しい相当円の周囲長を実在粒子の周囲長で除したものである。この値はフロー式粒子像分析装置FPIA-2100（東亜医用電子株式会社製）により平均円形度として計測した。具体的な測定方法は後述する。

【0065】

本発明のトナーにおいては、トナー粒子の体積平均粒径（ D_v ）が4～8 μm であることが好ましい。一般的に、トナーの粒子径は小さければ小さい程、高解像で高画質の画像を得る為に有利であると言われているが、逆に転写性やクリーニング性に対しては不利である。また、体積平均粒径（ D_v ）が4 μm より小さい場合、二成分現像剤では現像装置における長期の攪拌においてキャリアの表面にトナーが融着し、キャリアの帯電能力を低下させたり、また一成分現像剤として用いた場合には、現像ローラへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着を発生させやすくなる。

【0066】

逆に、トナー粒子の体積平均粒径 (D_v) が $8\mu m$ よりも大きい場合には、高解像で高画質の画像を得ることが難しくなると共に、現像剤中のトナーの収支が行われた場合にトナーの粒子径の変動が大きくなる場合が多い。

【0067】

本発明のトナーにおいては、トナー粒子の体積平均粒径／個数平均粒径 (D_v/D_n) が $1.10 \sim 1.25$ であることが好ましい。該 D_v/D_n が 1.25 を超える場合は、高解像で高画質の画像を得ることが難しくなると共に、現像剤中のトナーの収支が行われた場合にトナーの粒子径の変動が大きくなる虞がある。一方、 D_v/D_n が 1.10 未満の場合には、トナーの挙動の安定化、帯電量の均一化の面から好ましい面もあるが、トナーを十分に帯電出来なかったり、クリーニング性を悪化させる虞がある。

【0068】

本発明のトナーにおいては、トナー粒子の形状が、紡錘形状であることが好ましい。トナー形状が一定しない不定形、又は扁平形状では粉体流動性が悪いことから、次の(1)～(3)の問題点がある。(1) 摩擦帯電が円滑に行えないことから地肌汚れ等の問題が発生しやすい。(2) 微小な潜像ドットを現像する際には、緻密で均一なトナー配置をとりにくいことから、ドット再現性に劣る。(3) 静電転写方式では、電気力線の影響を受けにくく、転写効率が劣る。一方、トナーが真球に近い場合、粉体流動性が良すぎて、外力に対して過度に作用してしまうことから、現像及び転写の際に、ドットの外側にトナー粒子が飛び散りやすいといった問題がある。また、球形トナーでは、感光体上で転がりやすいことのために、感光体とクリーニング部材との間に潜り込みクリーニング不良となることが多いという問題点がある。

尚、紡錘形状のトナー粒子の一例を図1(a)(b)に示す。

【0069】

これに対し、本発明の紡錘形状のトナーは、粉体流動性が適度に調節されているために、摩擦帯電が円滑に行われて地肌汚れを発生させることがなく、微小な潜像ドットに対して整然と現像され、その後、効率よく転写されてドット再現性

に優れる。更に、その際の飛び散りに対しては、粉体流動性が適度にブレーキをかけて飛び散りを防いでいる。紡錘形状のトナーは球形トナーに比べて、転がる軸が限られていることから、クリーニング部材の下に潜り込むようなクリーニング不良が発生しにくい。

【0070】

本発明のトナーにおいては、前述したように、トナー粒子の形状が紡錘形状であることが好ましい。具体的には、トナー粒子の長軸 r_1 と短軸 r_2 との比 (r_2/r_1) が 0.5~0.8 で、トナー粒子の厚さ r_3 と短軸長さ r_2 との比 (r_3/r_2) が 0.7~1.0 で表される紡錘形状であることがより好ましい。かかる範囲内の場合、不定形・扁平形状でもなく真球状でもない紡錘状形状であって、双方の形状が有する摩擦帯電性、ドット再現性、転写効率、飛び散りの防止性、クリーニング性の全てを満足させる形状となる。

【0071】

尚、トナー粒子の長軸 r_1 、短軸 r_2 、厚さ r_3 とは、図 1 (b) に示すように定められる長さをいう。

【0072】

長軸 r_1 と短軸 r_2 との比 (r_2/r_1) が 0.5 未満では、真球形状から離れるためにクリーニング性が高いが、ドット再現性及び転写効率が劣るために高品位な画質が得られなくなる。また、厚さ r_3 と短軸 r_2 との比 (r_3/r_2) が 0.7 未満では、扁平形状に近く、不定形トナーのように飛び散りは少ないが、球形トナーのような高転写率は得られない。

【0073】

一方、長軸と短軸との比 (r_2/r_1) が 0.8 を越えると、球形に近づくために、低温低湿の環境下では特にクリーニング不良が発生することがある。特に、厚さと短軸との比 (r_3/r_2) が 1.0 では、長軸を回転軸とする回転体となる。

【0074】

なお、トナー粒子の長軸 r_1 、短軸 r_2 、厚さ r_3 は、走査型電子顕微鏡 (SEM) で、視野の角度を変えて写真を撮り、観察しながら測定した。

【0075】

本発明のトナーの着色剤としては公知の染料及び顔料が全て使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー（10G、5G、G）、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー（GR、A、RN、R）、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー（G、GR）、パーマネントイエロー（NCG）、バルカンファストイエロー（5G、R）、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミンBS、パーマネントレッド（F2R、F4R、FRL、FRii、F4RH）、ファストスカーレットVD、ベルカンファストルビンB、ブリリアントスカーレットG、リソールルビンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ピグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロームバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー（RS、BC）、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサニバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジंकグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロ

シアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。

【0076】

上記着色剤の含有量はトナー全体に対して通常 1～15 wt %、好ましくは 3～10 wt % である。

本発明で用いる着色剤は樹脂と複合化されたマスターバッチとして用いることもできる。マスターバッチの製造またはマスターバッチとともに混練されるバインダー樹脂としては、先にあげた変性、未変性ポリエステル樹脂の他にポリスチレン、ポリ p-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- α -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが挙げられ、単独あるいは混合して使用できる。

【0077】

上記マスターバッチはマスターバッチ用の樹脂と着色剤とを高せん断力をかけて混合、混練することにより得る事ができる。この際着色剤と樹脂の相互作用を高めるために、有機溶剤を用いる事ができる。またいわゆるフラッシング法と呼

ばれる着色剤の水を含んだ水性ペーストを樹脂と有機溶剤とともに混合混練し、着色剤を樹脂側に移行させ、水分と有機溶剤成分を除去する方法も着色剤のウェットケーキをそのまま用いる事ができるため乾燥する必要がなく、好ましく用いられる。混合混練するには3本ロールミル等の高せん断分散装置が好ましく用いられる。

【0078】

また、本発明のトナーにはトナーバインダー樹脂、着色剤とともにワックスを含有させることもできる。ワックスとしては公知のものが使用でき、例えばポリオレフィンワックス（ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなど）；長鎖炭化水素（パラフィンワックス、サゾールワックスなど）；カルボニル基含有ワックスなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、カルボニル基含有ワックスである。カルボニル基含有ワックスとしては、ポリアルカン酸エステル（カルナバワックス、モンタンワックス、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールジアセテートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、1, 18-オクタデカンジオールジステアレートなど）；ポリアルカノールエステル（トリメリット酸トリステアリル、ジステアリルマレエートなど）；ポリアルカン酸アミド（エチレンジアミンジベヘニルアミドなど）；ポリアルキルアミド（トリメリット酸トリステアリルアミドなど）；およびジアルキルケトン（ジステアリルケトンなど）などが挙げられる。これらカルボニル基含有ワックスのうち好ましいものは、ポリアルカン酸エステルである。

【0079】

上記ワックスの融点は、通常40～160℃であり、好ましくは50～120℃、さらに好ましくは60～90℃である。融点が40℃未満のワックスは耐熱保存性に悪影響を与え、160℃を超えるワックスは低温での定着時にコールドオフセットを起こしやすい。また、ワックスの溶融粘度は、融点より20℃高い温度での測定値として、5～1000cpsが好ましく、さらに好ましくは10～100cpsである。1000cpsを超えるワックスは、耐ホットオフセット性、低温定着性への向上効果に乏しい。トナー中のワックスの含有量は通常0

～40wt%であり、好ましくは3～30wt%である。

【0080】

本発明のトナーには、必要に応じて帯電制御剤を含有させてもよい。帯電制御剤としては公知のものが全て使用でき、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体または化合物、タングステンの単体または化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩等である。具体的にはニグロシン系染料のボントロン03、第四級アンモニウム塩のボントロンP-51、含金属アゾ染料のボントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89（以上、オリエント化学工業社製）、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415（以上、保土谷化学工業社製）、第四級アンモニウム塩のコピーチャージPSYVP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーPR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージNEGVP2036、コピーチャージNXVP434（以上、ヘキスト社製）、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147（日本カーリット社製）、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシ基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。

【0081】

上記帯電制御剤の使用量は、バインダー樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくはバインダー樹脂100重量部に対して、0.1～10重量部の範囲で用いられる。より好ましくは、0.2～5重量部の範囲がよい。10重量部を越える場合にはトナーの帯電性が大きすぎ、主帯電制御剤の効果を減退させ、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。これらの帯電制御剤はマスターバッチ、樹脂とともに熔融混練した後溶解分散させる事もできるし、もちろん有機溶剤に直接溶解、分散する際に加えても良いし、トナー表面にトナー粒子作成後固定化

させてもよい。

【0082】

本発明のトナーには、本発明で得られる着色粒子の流動性や現像性、帯電性を補助するための外添剤を添加することが好ましい。該外添剤としては、無機微粒子を好ましく用いることができる。この無機微粒子の一次粒子径は、 $5\text{ m}\mu\sim 2\text{ }\mu\text{ m}$ であることが好ましく、特に $5\text{ m}\mu\sim 500\text{ m}\mu$ であることが好ましい。また、BET法による比表面積は、 $20\sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。この無機微粒子の使用割合は、トナーの $0.01\sim 5\text{ wt}\%$ であることが好ましく、特に $0.01\sim 2.0\text{ wt}\%$ であることが好ましい。

【0083】

上記無機微粒子の具体例としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ペンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。

【0084】

この他、高分子系微粒子たとえばソープフリー乳化重合や懸濁重合、分散重合によって得られるポリスチレン、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル共重合体やシリコーン、ベンゾグアナミン、ナイロンなどの重縮合系、熱硬化性樹脂による重合体粒子が挙げられる。

【0085】

このような流動化剤等の外添剤は表面処理を行って、疎水性を上げ、高湿度下においても流動特性や帯電特性の悪化を防止することができる。例えばシランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコーンオイル、変性シリコーンオイルなどが好ましい表面処理剤として挙げられる。

感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためのクリーニング性向上剤を用いることができ、該クリーニング向上剤としては、例えばステア

リン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、例えばポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子などのソープフリー乳化重合などによって製造された、ポリマー微粒子などを挙げることもできる。ポリマー微粒子は比較的粒度分布が狭く、体積平均粒径が $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ のものが好ましい。

【0086】

本発明のトナーを二成分系現像剤に用いる場合には、磁性キャリアと混合して用いれば良く、現像剤中のキャリアとトナーの含有比は、キャリア100重量部に対してトナー1～10重量部が好ましい。磁性キャリアとしては、粒子径 $20 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キャリアなど従来から公知のものが使用できる。

【0087】

また、被覆材料としては、アミノ系樹脂、例えば尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等があげられる。またポリビニルおよびポリビニリデン系樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂およびスチレンアクリル共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂およびポリブチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ弗化ビニル樹脂、ポリ弗化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、弗化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、弗化ビニリデンと弗化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンと弗化ビニリデンと非弗化単量体とのターポリマー等のフルオロターポリマー、およびシリコン樹脂等が使用できる。

【0088】

また必要に応じて、導電粉等を被覆樹脂中に含有させてもよい。導電粉としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛等が使用できる。これらの導電粉は、平均粒子径 $1 \mu\text{m}$ 以下のものが好ましい。平均粒子径が1

μm よりも大きくなると、電気抵抗の制御が困難になる。

【0089】

また、本発明のトナーはキャリアを使用しない一成分系の磁性トナー或いは、非磁性トナーとしても用いることができる。

【0090】

【実施例】

以下実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。また、実施例、比較例における部は重量部を示す。

【0091】

〔実施例1〕

(1) 樹脂微粒子分散液の作製

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、水683部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩（エレミノールRS-30、三洋化成工業製）15部、スチレン83部、メタクリル酸83部、アクリル酸ブチル110部、過硫酸アンモニウム1部を仕込み、400回転/分で15分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度75℃まで昇温し5時間反応させた。さらに、1%過硫酸アンモニウム水溶液30部加え、75℃で5時間熟成してビニル系樹脂（スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩の共重合体）の水性分散液〔樹脂微粒子分散液1〕を得た。〔樹脂微粒子分散液1〕をLA-920で測定した重量平均粒径は、60nmであった。〔樹脂微粒子分散液1〕の一部を乾燥して樹脂分を単離した。

【0092】

(2) 水系媒体の調整

水990部、〔樹脂微粒子分散液1〕83部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの48.5%水溶液（エレミノールMON-7：三洋化成工業製）37部、酢酸エチル90部を混合攪拌し、乳白色の液体を得た。これを〔水相1〕とした。

【0093】

(3) 低分子ポリエステル 1 の合成

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノール A エチレンオキシド 2 モル付加物 229 部、ビスフェノール A プロピレンオキシド 3 モル付加物 529 部、テレフタル酸 208 部、アジピン酸 46 部およびジブチルチンオキシド 2 部を入れ、常圧で 230℃ で 8 時間反応し、さらに 10～15 mmHg の減圧で 5 時間反応した後、反応容器に無水トリメリット酸 44 部を入れ、180℃、常圧で 2 時間反応し、変性されていないポリエステル系樹脂 (ii) として [低分子ポリエステル 1] を得た。[低分子ポリエステル 1] は、数平均分子量 2500、重量平均分子量 6700、T_g 43℃、酸価 25 であった。

【0094】

(4) 中間体ポリエステル及びプレポリマーの合成

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノール A エチレンオキシド 2 モル付加物 682 部、ビスフェノール A プロピレンオキシド 2 モル付加物 81 部、テレフタル酸 283 部、無水トリメリット酸 22 部およびジブチルチンオキシド 2 部を入れ、常圧で 230℃ で 8 時間反応し、さらに 10～15 mmHg の減圧で 5 時間反応した [中間体ポリエステル 1] を得た。

[中間体ポリエステル 1] は、数平均分子量 2100、重量平均分子量 9500、T_g 55℃、酸価 0.5、水酸基価 51 であった。

次に、冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、[中間体ポリエステル 1] 410 部、イソホロンジイソシアネート 89 部、酢酸エチル 500 部を入れ 100℃ で 5 時間反応し、活性水素基を有する化合物と反応可能な変性ポリエステル系樹脂 (i) として [プレポリマー 1] を得た。[プレポリマー 1] の遊離イソシアネート重量%は、1.53% であった。

【0095】

(5) ケチミンの合成

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、イソホロンジアミン 170 部とメチルエチルケトン 75 部を仕込み、50℃ で 5 時間反応を行い、活性水素基を有する化合物として [ケチミン化合物 1] を得た。[ケチミン化合物 1] のアミ

ン価は418であった。

【0096】

(6) マスターバッチの合成

水1200部、カーボンブラック (Printex 35 デクサ製) 800部 [DBP吸油量 = 42 ml / 100 mg、pH = 9.5]、ポリエステル樹脂1200部を加え、ヘンシェルミキサー (三井鉱山社製) で混合し、混合物を2本ロールを用いて150℃で30分混練後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、[マスターバッチ1]を得た。

【0097】

(7) トナー組成物が分散された油性相の作成

攪拌棒および温度計をセットした容器に、[低分子ポリエステル1] 378部、カルナバWAX 110部、CCA (サリチル酸金属錯体E-84:オリエント化学工業) 22部、酢酸エチル947部を仕込み、攪拌下80℃に昇温し、80℃のまま5時間保持した後、1時間で30℃に冷却した。次いで容器に[マスターバッチ1] 500部、酢酸エチル500部を仕込み、1時間混合し[原料溶解液1]を得た。

[原料溶解液1] 1324部を容器に移し、ビーズミル (ウルトラビスコミル、アイメックス社製) を用いて、送液速度1 kg / hr、ディスク周速度6 m / 秒、0.5 mmジルコニアビーズを80体積%充填、3パスの条件で、カーボンブラック、WAXの分散を行った。次いで、[低分子ポリエステル1] の65%酢酸エチル溶液1324部加え、上記条件のビーズミルで1パスし、[顔料・WAX分散液1]を得た。[顔料・WAX分散液1]の固形分濃度 (130℃、30分) は50%であった。

前記の各材料を用いて下記の操作手段により[トナー1]を得た。

【0098】

(8) 乳化⇒熟成 (水系媒体中での架橋剤反応及び/又は伸長反応) ⇒脱溶剤

[顔料・WAX分散液1] 749部、[プレポリマー1] を115部、[ケチミン化合物1] 2.9部を容器に入れ、TKホモミキサー (特殊機化製) で5,000 rpmで1分間混合した後、容器に[水相1] 1200部を加え、TKホ

モミキサーで、回転数 13,000 rpm で 20 分間混合し [乳化スラリー 1] を得た。

櫛型羽根の攪拌機および温度計をセットした容器に、[乳化スラリー 1] を投入し、200 rpm、28℃の条件で 90 分間熟成し、次に 30℃で 8 時間脱溶剤した後、[分散スラリー 1] を得た。[分散スラリー 1] は、体積平均粒径 6.01 μm 、個数平均粒径 5.75 μm (マルチサイザー II で測定) であった。

【0099】

(9) 洗浄⇒乾燥

[分散スラリー 1] 100 部を減圧濾過した後、

①: 濾過ケーキにイオン交換水 100 部を加え、TK ホモミキサーで混合 (回転数 12,000 rpm で 10 分間) した後濾過した。

②: ①の濾過ケーキに 10% 塩酸 100 部を加え、TK ホモミキサーで混合 (回転数 12,000 rpm で 10 分間) した後濾過した。

③: ②の濾過ケーキに 25℃イオン交換水 300 部を加え、TK ホモミキサーで混合 (回転数 12,000 rpm で 10 分間) した後濾過する操作を 2 回行い [濾過ケーキ 1] を得た。

[濾過ケーキ 1] を循風乾燥機にて 45℃で 48 時間乾燥し、目開き 75 μm メッシュで篩い [トナー 1] を得た。

【0100】

[実施例 2]

(1) 乳化⇒熟成 (水系媒体中での架橋剤反応及び/又は伸長反応) ⇒脱溶剤

実施例 1 と同様、櫛型羽根の攪拌機および温度計をセットした容器に、[乳化スラリー 1] を投入し、200 rpm、32℃の条件で 30 分間熟成し、次に 30℃で 8 時間脱溶剤した後、[分散スラリー 2] を得た。[分散スラリー 2] は、体積平均粒径 5.56 μm 、個数平均粒径 5.19 μm (マルチサイザー II で測定) であった。

【0101】

(2) 洗浄⇒乾燥

実施例 1 と同様に、洗浄、濾過、乾燥させ [濾過ケーキ 2] を得た。

[濾過ケーキ 2] を循風乾燥機にて 45℃ で 48 時間乾燥し、目開き 75 μ m メッシュで篩い [トナー 2] を得た。

【0102】

〔実施例 3〕

(1) 乳化⇒熟成 (水系媒体中での架橋剤反応及び／又は伸長反応) ⇒脱溶剤

実施例 1 と同様、櫛型羽根の攪拌機および温度計をセットした容器に、[乳化スラリー 1] を投入し、180 rpm、25℃ の条件で 4 時間熟成し、次に 30℃ で 8 時間脱溶剤した後、[分散スラリー 3] を得た。[分散スラリー 3] は、体積平均粒径 6.22 μ m、個数平均粒径 5.90 μ m (マルチサイザー II で測定) であった。

【0103】

(2) 洗浄⇒乾燥

実施例 1 と同様に、洗浄、濾過、乾燥させ [濾過ケーキ 3] を得た。

[濾過ケーキ 3] を循風乾燥機にて 45℃ で 48 時間乾燥し、目開き 75 μ m メッシュで篩い [トナー 3] を得た。

【0104】

〔実施例 4〕

実施例 1 と同様、櫛型羽根の攪拌機および温度計をセットした容器に、[乳化スラリー 1] を投入し、180 rpm、27℃ の条件で 2 時間熟成し、次に 30℃ で 8 時間脱溶剤した後、[分散スラリー 4] を得た。[分散スラリー 4] は、体積平均粒径 6.48 μ m、個数平均粒径 5.77 μ m (マルチサイザー II で測定) であった。

【0105】

(2) 洗浄⇒乾燥

実施例 1 と同様に、洗浄、濾過、乾燥させ [濾過ケーキ 4] を得た。

[濾過ケーキ 4] を循風乾燥機にて 45℃ で 48 時間乾燥し、目開き 75 μ m メッシュで篩い [トナー 4] を得た。

【0106】

〔実施例 5〕

〔顔料・WAX分散液 1〕 753 部、〔プレポリマー 1〕 を 154 部、〔ケチミン化合物 1〕 3.8 部を容器に入れ、TKホモミキサー（特殊機化製）で 5,000 r p m で 1 分間混合した後、容器に〔水相 1〕 1200 部を加え、TKホモミキサーで、回転数 13,000 r p m で 20 分間混合し〔乳化スラリー 2〕を得た。実施例 1 での〔乳化スラリー 1〕の代わりに上記〔乳化スラリー 2〕を使用した以外は実施例 1 と同様にして〔トナー 5〕を得た。

【0107】

〔実施例 6〕

(1) 低分子ポリエステル 2 の合成

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 2 モル付加物 196 部、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 553 部、テレフタル酸 210 部、アジピン酸 79 部およびジブチルチンオキサイド 2 部を入れ、常圧で 230℃で 8 時間反応し、さらに 10～15 mm H g の減圧で 5 時間反応した後、反応容器に無水トリメリット酸 26 部を入れ、180℃、上圧で 2 時間反応し、〔低分子ポリエステル 2〕を得た。〔低分子ポリエステル 2〕は、数平均分子量 2400、重量平均分子量 6200、T g 43℃、酸価 15 であった。

【0108】

(2) 実施例 1 での〔低分子ポリエステル 1〕の代わりに上記〔低分子ポリエステル 2〕を使用し、実施例 1 と同様して、〔乳化スラリー 3〕を得、櫛型羽根の攪拌機および温度計をセットした容器に、〔乳化スラリー 3〕を投入し、230 r p m、25℃の条件で 75 分間熟成し、次に 30℃で 8 時間脱溶剤した以外は実施例 1 と同様にして〔トナー 6〕を得た。

【0109】

〔実施例 7〕

実施例 6 と同様、櫛型羽根の攪拌機および温度計をセットした容器に、〔乳化スラリー 3〕を投入し、230 r p m、28℃の条件で 60 分間熟成し、次に 30℃で 8 時間脱溶剤した後、〔分散スラリー 7〕を得た。〔分散スラリー 7〕は

、体積平均粒径 $6.67\ \mu\text{m}$ 、個数平均粒径 $5.47\ \mu\text{m}$ (マルチサイザー II で測定) であった。

【0110】

(2) 洗浄⇒乾燥

実施例 1 と同様に、洗浄、濾過、乾燥させ [濾過ケーキ 7] を得た。

[濾過ケーキ 7] を循環乾燥機にて 45°C で 48 時間乾燥し、目開き $75\ \mu\text{m}$ メッシュで篩い、[トナー 7] を得た。

【0111】

[比較例 1]

イオン交換水 $709\ \text{g}$ に $0.1\ \text{M}-\text{Na}_3\text{PO}_4$ 水溶液 $451\ \text{g}$ を投入し 60°C に加温した後、TK ホモミキサーを用いて 12,000 rpm にて攪拌した。これに $1.0\ \text{M}-\text{CaCl}_2$ 水溶液 $68\ \text{g}$ を徐々に添加し、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む水系媒体を得た。スチレン $170\ \text{g}$ 、2-エチルヘキシルアクリレート $30\ \text{g}$ 、リーガル 400R $10\ \text{g}$ 、パラフィンワックス (s. p. 70°C) $60\ \text{g}$ 、ジ-tert-ブチルサリチル酸金属化合物 $5\ \text{g}$ 、スチレン-メタクリル酸共重合体 (Mw 5 万、酸価 $20\ \text{mg KOH/g}$) $10\ \text{g}$ を TK 式ホモミキサーに投入、 60°C に加温し、12,000 rpm にて均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤、2,2'-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル) $10\ \text{g}$ を溶解し、重合性単量体系を調製した。前記水系媒体中に上記重合性単量体系を投入し、 60°C 、 N_2 雰囲気下において、TK ホモミキサーにて 10,000 rpm で 20 分間攪拌し、重合性単量体系を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、 60°C で 3 時間反応させた後、液温を 80°C とし、10 時間反応させた。重合反応終了後冷却し、塩酸を加えリン酸カルシウムを溶解させた後、濾過、水洗、乾燥をして、[トナー 8] を得た。

【0112】

[比較例 2]

(1) ワックス粒子水性分散液 1 の調製

$1000\ \text{ml}$ の攪拌装置、温度センサー、窒素導入管及び冷却管付き 4 頭コルベンに脱気した蒸留水 $500\ \text{ml}$ にニューコール 565C (日本乳化剤社製) 2

8. 5 g、キャンデリアワックス No. 1 (野田ワックス社製) 185. 5 g を添加し窒素気流下攪拌を行いつつ、温度を昇温した。内温 85℃ の時点で 5 N-水酸化ナトリウム水溶液を添加しそのまま 75℃ まで昇温した後、そのまま 1 時間加熱攪拌を続け、室温まで冷却し〔ワックス粒子水性分散液 1〕を得た。

【0113】

(2) 着色剤水性分散液 1 の調製

カーボンブラック (商品名: モーガル L、キャボット社製) 100 g、ドデシル硫酸ナトリウム 25 g を蒸留水 540 ml に添加し、十分攪拌を行った後、加圧型分散機 (MINI-LAB: ラーニー社製) を用い、分散を行い〔着色剤分散液 I〕を得た。

【0114】

(3) バインダー微粒子水性分散液の合成

攪拌装置、冷却管、温度センサー及び窒素導入管を装着した 1 L の 4 頭コルベンに蒸留水 480 ml、ドデシル硫酸ナトリウム 0. 6 g、スチレン 106. 4 g、n-ブチルアクリレート 43. 2 g、メタクリル酸 10. 4 g を添加し攪拌を行いながら窒素気流下 70℃ まで昇温した。ここで過硫酸カリウム 2. 1 g を 120 ml の蒸留水に溶解した開始剤水溶液を添加し、窒素気流下 70℃、3 時間攪拌を行い、重合を完結させた後室温まで冷却し、〔高分子量バインダー樹脂微粒子分散液 1〕を得た。

【0115】

攪拌装置、冷却管、温度センサー及び窒素導入管を装着した 5 L の 4 頭コルベンに蒸留水 2400 ml、ドデシル硫酸ナトリウム 2. 8 g、スチレン 620 g、n-ブチルアクリレート 128 g、メタクリル酸 52 g 及び t e r t -ドデシルメルカプタン 27. 4 g を添加し攪拌を行いながら窒素気流下 70℃ まで昇温した。ここで過硫酸カリウム 11. 2 g を 600 ml の蒸留水に溶解した開始剤水溶液を添加し、窒素気流下 70℃、3 時間攪拌を行い、重合を完結させた後室温まで冷却し、〔低分子量バインダー樹脂微粒子分散液 2〕を得た。

上記各材料を用いて下記の操作手段により〔トナー 9〕を得た。

【0116】

(4) トナーの合成

攪拌装置、冷却管、温度センサーを備えた 1 L セパラブルフラスコに、〔高分子量バインダー微粒子分散液 1〕 47.6 g、〔低分子量バインダー微粒子分散液 2〕 190.5 g、〔ワックス粒子水性分散液 1〕 を 7.7 g、〔着色剤分散液 I〕 を 26.7 g 及び蒸留水 252.5 ml を加え混合攪拌した後、5 N-水酸化ナトリウム水溶液を用い pH = 9.5 に調節を行った。更に攪拌下、塩化ナトリウム 50 g を蒸留水 600 ml に溶解した塩化ナトリウム水溶液、イソプロパノール 77 ml 及びフルオラード FC-170C (住友 3M 社製: フッ素系ノニオン界面活性剤) 10 mg を 10 ml の蒸留水に溶解した界面活性剤水溶液を順次添加し、内温を 85℃ まで上昇させ 6 時間反応を行った後、室温まで冷却した。この反応液を 5 N-水酸化ナトリウム水溶液を用い pH = 13 に調整した後、濾過を行い、更に蒸留水に再懸濁を行い濾過、再懸濁を繰り返し、洗浄を行った後乾燥し、〔トナー 9〕を得た。

【0117】

〔比較例 3〕

(1) 乳化⇒熟成 (水系媒体中での架橋剤反応及び/又は伸長反応) ⇒脱溶剤

実施例 1 と同様、櫛型羽根の攪拌機および温度計をセットした容器に、〔乳化スラリー 1〕 を投入し、200 rpm、15℃ の条件で 15 分間熟成し、次に 30℃ で 8 時間脱溶剤した後、〔分散スラリー 10〕を得た。〔分散スラリー 10〕は、体積平均粒径 5.22 μm 、個数平均粒径 4.54 μm (マルチサイザー II で測定) であった。

【0118】

(2) 洗浄⇒乾燥

実施例 1 と同様に、洗浄、濾過、乾燥させ〔濾過ケーキ 10〕を得た。

〔濾過ケーキ 10〕を循環乾燥機にて 45℃ で 48 時間乾燥し、目開き 75 μm メッシュで篩い〔トナー 10〕を得た。

【0119】

〔比較例 4〕

(1) 乳化⇒熟成 (水系媒体中での架橋剤反応及び/又は伸長反応) ⇒脱溶剤

実施例 6 と同様、櫛型羽根の攪拌機および温度計をセットした容器に、[乳化スラリー 3] を投入し、230 rpm、33℃の条件で12時間熟成し、次に30℃で8時間脱溶剤した後、[分散スラリー 7] を得た。[分散スラリー 7] は、体積平均粒径 7.84 μm 、個数平均粒径 6.03 μm (マルチサイザー II で測定) であった。

【0120】

(2) 洗浄⇒乾燥

実施例 1 と同様に、洗浄、濾過、乾燥させ [濾過ケーキ 11] を得た。

[濾過ケーキ 11] を循環乾燥機にて 45℃で48時間乾燥し、目開き 75 μm メッシュで篩い、[トナー 11] を得た。

【0121】

[比較例 5]

(1) 有機微粒子エマルジョン 2 の合成

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、水 683 部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩 (エレミノール RS-30、三洋化成工業製) 3 部、スチレン 83 部、メタクリル酸 83 部、アクリル酸ブチル 110 部、過硫酸アンモニウム 1 部を仕込み、150 回転/分で15分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度 75℃まで昇温し5時間反応させた。さらに、1%過硫酸アンモニウム水溶液 30 部加え、75℃で5時間熟成してビニル系樹脂 (スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩の共重合体) の水性分散液 [樹脂微粒子分散液 2] を得た。[樹脂微粒子分散液 2] を LA-920 で測定した重量平均粒径は、520 nm であった。[樹脂微粒子分散液 2] の一部を乾燥して樹脂分を単離した。

【0122】

(2) 実施例 1 での [樹脂微粒子分散液 1] の代わりに [樹脂微粒子分散液 2] を使用した以外は実施例 1 と同様にして [トナー 12] を得た。

【0123】

以上、各実施例及び比較例で得られたトナー 100 部に疎水性シリカ 1.0 部

と、疎水化酸化チタン 0.3 部をヘンシェルミキサーにて混合した。得られたトナー物性値については表 1 に示す。

外添剤処理を施したトナー 5 wt % とシリコン樹脂を被覆した平均粒子径が $40\text{ }\mu\text{m}$ の銅-亜鉛フェライトキャリア 95 wt % からなる現像剤を調製し、ZESM (1999 年度国際エネルギー機関 (IEA) の DSM (Demand-side Management) プログラム中の次世代複写機の技術調達プログラムにおけるゼロ・エミッション・スタンバイ・モードに対応した省エネ基準) 対応の毎分 A4 サイズの用紙を 45 枚印刷できるリコー製 *imageNeo 450* を用いて、連続印刷して下記の基準で評価した。結果を表 2 に示す。

【0124】

(評価項目)

(a) 粒径

トナーの粒径は、コールターエレクトロニクス社製の粒度測定器「コールターカウンター TA」を用い、アパーチャー径 $100\text{ }\mu\text{m}$ で測定した。体積平均粒径および個数平均粒径は上記粒度測定器により求めた。

【0125】

(b) 帯電量

現像剤 6 g を計量し、密閉できる金属円柱に仕込みブローして帯電量を求めた。トナー濃度は 4.5 ~ 5.5 wt % に調整した。

【0126】

(c) 定着性

リコー製 *imageNeo 450* を用いて、普通紙及び厚紙の転写紙 (リコー製タイプ 6200 及び NBS リコー製複写印刷用紙 <135>) にベタ画像で、 $1.0 \pm 0.1\text{ mg/cm}^2$ のトナーが現像される様に調整を行ない、定着ベルトの温度が可変となる様に調整を行なって、普通紙でオフセットの発生しない温度を、厚紙で定着下限温度を測定した。定着下限温度は、得られた定着画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が 70 % 以上となる定着ロール温度をもって定着下限温度とした。

【0127】

(d) 円形度

フロー式粒子像分析装置 F P I A - 2 1 0 0 (東亜医用電子株式会社製) により平均円形度として計測した。具体的な測定方法としては、容器中の予め不純固形物を除去した水 1 0 0 ~ 1 5 0 m l 中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスフォン酸塩を 0. 1 ~ 0. 5 m l 加え、更に測定試料を 0. 1 ~ 0. 5 g 程度加えた。試料を分散した懸濁液は超音波分散器で約 1 ~ 3 分間分散処理を行ない、分散液濃度を 3 0 0 0 ~ 1 万個 / μ l として前記装置によりトナーの形状及び分布を測定した。

【0128】

5 % 画像面積の画像チャートを 1 0 0 0 0 0 枚まで連続でランニングした後、以下に述べる評価を行った。

(f) 画像濃度

ベタ画像出力後、画像濃度を X - R i t e (X - R i t e 社製) により測定した。これを各色単独に 5 点測定し各色ごとに平均を求めた。

【0129】

(g) 地肌汚れ

白紙画像を現像中に停止させ、現像後の感光体上の現像剤をテープ転写し、未転写のテープの画像濃度との差を 9 3 8 スペクトロデンシトメーター (X - R i t e 社製) により測定した。

【0130】

(h) クリーニング性

清掃工程を通過した感光体上の転写残トナーをスコッチテープ (住友スリーエム (株) 製) で白紙に移し、それをマクベス反射濃度計 R D 5 1 4 型で測定し、ブランクとの差が 0. 0 1 以下のものを○ (良好)、それを越えるものを× (不良) として評価した。

【0131】

(i) フィルミング

現像ローラまたは感光体上のトナーフィルミング発生状況の有無を観察した。○がフィルミングがなく、△はスジ上のフィルミングが見られ、×は全体的にフ

イルミネーションがある、として評価した。

【0132】

【表1】

トナー特性一覧

	トナーNo.	トナー粒径分布			トナー形状	トナー粘弾性	定着特性	
		体積平均粒径 $D_v(\mu)$	個数平均粒径 $D_n(\mu)$	D_v/D_n			定着下限温度(°C)	ホットオフセット発生温度(°C)
実施例1	トナー1	6.05	5.78	1.05	0.95	2180	145	240°C以上
実施例2	トナー2	5.62	5.22	1.08	0.94	1020	130	240°C
実施例3	トナー3	6.24	5.74	1.09	0.92	2470	150	240°C以上
実施例4	トナー4	6.54	5.72	1.14	0.96	4380	160	240°C以上
実施例5	トナー5	5.80	5.15	1.13	0.93	3520	155	240°C以上
実施例6	トナー6	5.15	4.51	1.14	0.94	3880	160	240°C以上
実施例7	トナー7	6.69	5.52	1.21	0.95	5430	165	230°C
比較例1	トナー8	6.30	5.63	1.12	0.98	4400	190	230°C
比較例2	トナー9	6.52	5.26	1.24	0.96	3560	175	225°C
比較例3	トナー10	5.26	4.61	1.14	0.92	470	120	160°C以下
比較例4	トナー11	7.82	6.52	1.20	0.98	10850	185	240°C以上
比較例5	トナー12	7.24	3.92	1.85	0.98	1950	145	180°C以下

【0133】

【表2】

	トナーNo.	トナー帯電量 ($-\mu C/g$)			画像濃度			地汚れ			クリーニング			フィルム	総合評価
		スタート	1万枚後	10万枚後	スタート	1万枚後	10万枚後	スタート	1万枚後	10万枚後	スタート	1万枚後	10万枚後	10万枚後	
実施例1	トナー1	33.5	30.1	30.6	1.43	1.45	1.43	0.00	0.01	0.00	○	○	○	○	○
実施例2	トナー2	28.3	26.5	24.5	1.46	1.45	1.44	0.01	0.02	0.02	○	○	○	○	○
実施例3	トナー3	34.2	31.9	29.6	1.42	1.40	1.39	0.00	0.00	0.02	○	○	○	○	○
実施例4	トナー4	35.3	32.4	31.2	1.41	1.44	1.42	0.00	0.01	0.00	○	○	○	○	○
実施例5	トナー5	35.1	33.1	31.0	1.39	1.41	1.42	0.00	0.00	0.00	○	○	○	○	○
実施例6	トナー6	34.6	32.6	30.5	1.42	1.38	1.41	0.01	0.00	0.01	○	○	○	○	○
実施例7	トナー7	38.3	35.8	33.1	1.35	-	-	0.00	0.00	0.01	○	○	○	○	○
比較例1	トナー8	32.5	-	-	1.28	1.44	-	0.02	-	-	×	-	-	-	×
比較例2	トナー9	34.6	16.7	-	1.36	-	-	0.02	0.41	-	○	○	-	-	×
比較例3	トナー10	21.0	-	-	1.43	-	-	0.01	-	-	○	-	-	-	×
比較例4	トナー11	39.1	-	-	1.33	-	-	0.00	-	-	×	-	-	-	×
比較例5	トナー12	30.1	-	-	1.33	-	-	0.00	-	-	×	-	-	-	×

【0134】

トナー8、9、10、11、12については定着不良により連続印刷することができず、評価を中止した。トナー9については微量な定着不良を発生していたが、1万枚後では帯電低下による地汚れの悪化により連続印刷することができず、評価を中止した。

【0135】

【発明の効果】

本発明は、安定な負帯電性を有するため、初期の印字品質が良好で、連続印字での鮮鋭な画質の安定性にも優れ、安定したクリーニング性を有し、耐オフセット性が良好で、感光体、現像ローラ等に対するフィルミング汚染が防止された低温定着性に優れた負帯電性トナーを提供することができる。

また本発明は、上記トナーを含有する現像剤、該現像剤を用いる画像形成方法、該現像剤を充填した容器、及び該容器を装填した画像形成装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

(a) は、紡錘形状のトナー粒子の一例を示す説明図である。

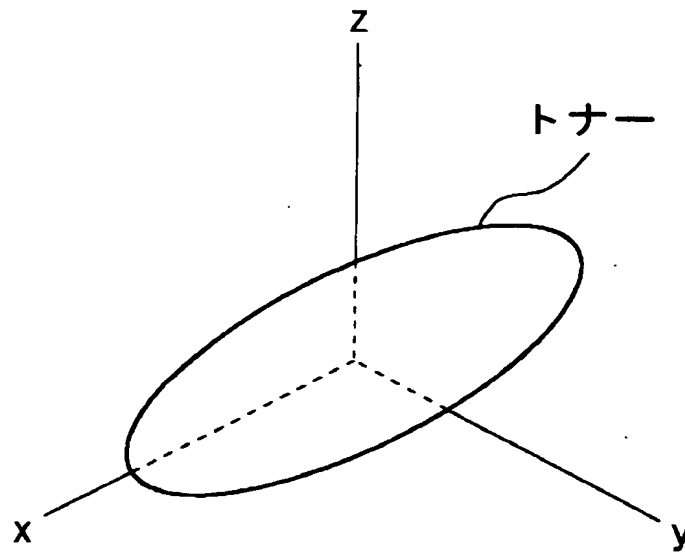
(b) は、紡錘形状のトナー粒子の長軸 r_1 、短軸 r_2 、厚さ r_3 についての説明図である。

【書類名】

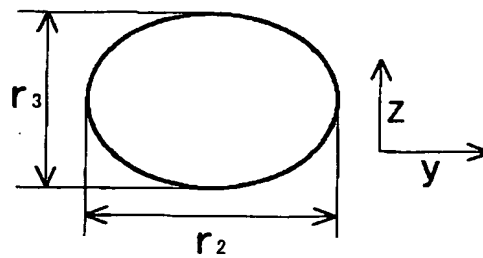
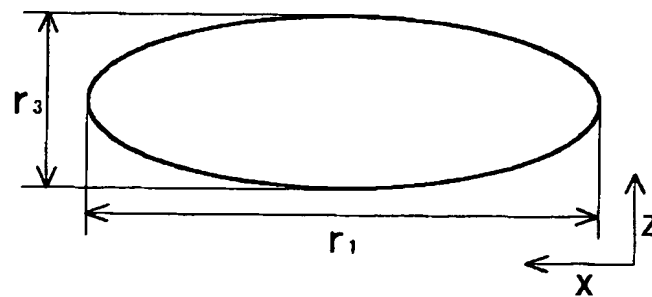
図面

【図 1】

(a)



(b)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明のは、トナーの負帯電性の帯電量分布がシャープで、鮮鋭性の良好な可視画像を長期にわたり形成することができるトナーを提供することを目的とする。また、本発明的は、クリーニング性を維持しつつ、低温定着システムに対応し、耐オフセット性が良好で、定着装置および画像を汚染することのないトナーを提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明の負帯電性トナーは、有機溶媒中に、活性水素と反応可能な変性ポリエステル系樹脂（i）からなるトナーバインダー樹脂を含むトナー組成物を溶解又は分散させて溶解物又は分散物とし、該溶解物又は分散物を、樹脂微粒子を含む水系媒体中に分散させると共に、架橋剤及び／又は伸長剤と反応させ、得られた分散液から溶媒を除去することにより得られたトナーであって、周波数 1 H z、温度 1 8 0 °C における該トナーの貯蔵弾性率（G'）が 5 0 0 P a 以上である。

【選択図】 なし

特願 2002-363067

出願人履歴情報

識別番号

[000006747]

1. 変更年月日

2002年 5月17日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

氏 名

株式会社リコー